

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000327327 A**(43) Date of publication of application: **28.11.00****(54) PRODUCTION OF ZEOLITE MOLDED PRODUCT****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a molded product without containing an inorganic binder by forming a mixture solution containing a crystallization modifier such as ammonium ions, phosphonium ions or amines and a silicon dioxide component, separating fine particles deposited in the mixture solution from the mixture solution, mixing the separated crystalline microporous intermediate with water and an organic binder, providing a raw material body of the crystalline microporous intermediate and carrying out an extrusion molding of the resultant raw material body and heat-treating the molded product.

step of forming a mixture solution containing at least one kind of crystallization modifier selected from ammonium ions (R_4N^+), phosphonium ion (R_4P^+) (denotes hydrogen, a $\leq 10C$ alkyl group or an aryl group) and amines and a silicon dioxide (SiO_2) component and then conducting a solid-liquid separating step of separating fine particles deposited in the inorganic material mixture solution from the inorganic material mixture solution after the mixing step. Thereby, a crystalline microporous intermediate is obtained. A organic binder is preferably polysaccharides and added in an amount of 5-15 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the crystalline microporous intermediate.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

SOLUTION: This method comprises carrying out a mixing

(51) Int. Cl.

C01B 39/04(21) Application number: **11143473**(22) Date of filing: **24.05.99**(71) Applicant: **KUBOTA CORP OSAKA
PREFECTURE**(72) Inventor: **YAMAMOTO TAKUHISA
YOKOTA MASAO
SHIMIZU SHINICHI
MIYAMOTO DAIKI**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-327327

(P2000-327327A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 1 B 39/04

識別記号

F I

C 0 1 B 39/04

データベース (参考)

4 G 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-143473

(22) 出願日 平成11年 5 月24日 (1999. 5. 24)

(71) 出願人 000001052

株式会社クボタ

大阪府大阪市浪速区敷津東一丁目 2 番47号

(71) 出願人 000205627

大阪府

大阪府大阪市中央区大手前 2 丁目 1 番22号

(72) 発明者 山本 琢久

茨城県竜ヶ崎日向陽台 5 丁目 6 番 株式会社
クボタ基盤技術研究所内

(74) 代理人 100107308

弁理士 北村 修一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゼオライト成形体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 無機結合剤を含まないゼオライト成分が100%から成るゼオライト成形体を得る方法を提供すること。

【解決手段】 結晶化調整剤と、二酸化ケイ素を含んでなる混合液を形成し、前記無機材料混合液中に析出した微粒子を、前記無機材料混合液から分離することで得られる結晶性マイクロ多孔体中間体と水、並びに有機結合剤を混合させて、結晶性マイクロ多孔体中間体原料杯土を得、前記結晶性マイクロ多孔体中間体原料杯土を押出成形して、加熱処理する工程を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンモニウムイオン (R_4N^+ : Rは水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基から選ばれる少なくとも一種)、ホスホニウムイオン (R_4P^+ : Rは水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基から選ばれる少なくとも一種)、アミン類から選ばれる少なくとも一種の結晶化調整剤と、二酸化ケイ素成分 (SiO_2) を含んでなる混合液を形成する混合工程を行い、前記混合工程の後、前記無機材料混合液中に析出した微粒子を、前記無機材料混合液から分離する固液分離工程を行うことで結晶性ミクロ多孔体中間体を得る中間体製造工程と、
前記結晶性ミクロ多孔体中間体と水、並びに有機結合剤を混合させて、結晶性ミクロ多孔体中間体原料杯土を得る原料杯土製造工程と、
前記結晶性ミクロ多孔体中間体原料杯土を押出成形して、結晶性ミクロ多孔体中間体成形体を得る成形工程と、
前記結晶性ミクロ多孔体中間体成形体を加熱処理する加熱処理工程とを含有するゼオライト成形体の製造方法。

【請求項2】 前記有機結合剤が、前記結晶性ミクロ多孔体中間体100重量部に対して、5～15重量部添加されている請求項1記載のゼオライト成形体の製造方法。

【請求項3】 前記有機結合剤が、多糖類である請求項1～2記載のゼオライト成形体の製造方法。

【請求項4】 前記多糖類が、メチルセルロース (MC)、ヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース (HEMC) から、少なくとも一種選ばれるセルロース誘導体である請求項3記載のゼオライト成形体の製造方法。

【請求項5】 前記結晶化調整剤が、テトラn-ブチルアンモニウムイオン ($(n-C_4H_9)_4N^+$)、テトラn-プロピルアンモニウムイオン ($(n-C_3H_7)_4N^+$)、テトラエチルアンモニウムイオン ($(C_2H_5)_4N^+$)、テトラメチルアンモニウムイオン ($(CH_3)_4N^+$)、n-プロピルトリメチルアンモニウムイオン ($(n-C_3H_7)_3(CH_3)N^+$)、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン ($(C_6H_5)_3(CH_3)N^+$)、テトラn-ブチルホスホニウムイオン ($(n-C_4H_9)_4P^+$)、ベンジルトリフェニルホスホニウムイオン ($(C_6H_5)_3(C_6H_5)P^+$)、1,4-ジメチル-1,4-ジアゾピシクロ (2, 2, 2) オクタン、ピロリジン、n-プロピルアミン ($n-C_3H_7NH_2$)、メチルキヌクリジン、から選ばれる少なくとも一種のカチオン性の結晶化調整剤である請求項1～4記載のゼオライト成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、吸着剤、触媒およ

び分離用の材料等に用いられるゼオライト成形体に関し、具体的にはフロン系の冷媒、高電圧用電力機器の絶縁媒体である弗化硫黄ガスや、車両用エアブレーキの空気等の乾燥に用いる吸着剤、排水中の窒素化合物および放射性排水中の放射性物質等の吸着剤、あるいは種々の金属を担持させ種々の用途に対応する触媒として、主に石油化学工業の分野等に利用されるゼオライト成形体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、ケイ素源としてシリカゲルやシリカゾル等の微粉末を含んでなるアルカリ性混合液を、高圧条件下で加熱して、ゼオライト粉末を析出させる水熱合成法でゼオライトを得ていたが、この方法で得られたゼオライト粉末は、可塑性・粘着性がほとんど無かった。そのため、ゼオライト成形体を得る場合は、ゼオライト粉末に適当な無機結合剤、無機繊維類、水等を添加して調製したのち、これを押出成形し、乾燥・焼結させていた。

【0003】 ここで、前記無機結合剤としては、セピオライト、カオリナイト、モンモリロナイト等の粘土鉱物 (カオリン系粘土、モンモリロナイト系粘土、ホルマイト系粘土、イライト系粘土等)、または、シリカゾル (コロイダルシリカ)、アルミナゾル、シリカーアルミナゾル等の無機質ゾルが用いられ、また、前記無機繊維類としては、カーボンファイバー (炭素繊維) 等の非酸化物系繊維、シリカ繊維等の酸化物系繊維、その他、スチール繊維等の金属繊維等が用いられていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記無機結合剤や前記無機繊維類は、触媒能や吸着能を有していないため、得られた成形体における、ゼオライトの多孔質構造に由来する吸着活性、触媒活性等の物性は、低いものになりがちであった。

【0005】 そこで、本発明の目的は、上記従来技術に鑑み、前記無機結合剤や前記無機繊維類を添加すること無く、ゼオライト成形体を得ること、即ち、無機結合剤を含まないゼオライト成分が100%から成るゼオライト成形体を得る方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するための本発明ゼオライト成形体の製造方法は、アンモニウムイオン (R_4N^+ : Rは水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基から選ばれる少なくとも一種)、ホスホニウムイオン (R_4P^+ : Rは水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基から選ばれる少なくとも一種)、アミン類から選ばれる少なくとも一種の結晶化調整剤と、二酸化ケイ素 (SiO_2) 成分を含んでなる混合液を形成する混合工程を行い、前記混合工程の後、前記無機材料混合液中に析出した微粒子を、前記無機材料混合液から分離する固液分離工程を行

うことで結晶性マイクロ多孔体中間体を得る中間体製造工程と、前記結晶性マイクロ多孔体中間体と水、並びに有機結合剤を混合させて、結晶性マイクロ多孔体中間体原料杯土を得る原料杯土製造工程と、前記結晶性マイクロ多孔体中間体原料杯土を押出成形して結晶性マイクロ多孔体中間体成形体を得る成形工程と、前記結晶性マイクロ多孔体中間体成形体を加熱処理する加熱処理工程とを含有することにある。また、前記有機結合剤が、前記結晶性マイクロ多孔体中間体100重量部に対して、5～15重量部添加されていても良い。また、前記有機結合剤が、多糖類であってても良い。また、前記多糖類が、メチルセルロース(MC)、ヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース(HEMC)から、少なくとも一種選ばれるセルロース誘導体であってても良い。また、前記結晶化調整剤が、テトラ n -ブチルアンモニウムイオン($(n-C_4H_9)_4N^+$)、テトラ n -プロピルアンモニウムイオン($(n-C_3H_7)_4N^+$)、テトラエチルアンモニウムイオン($(C_2H_5)_4N^+$)、テトラメチルアンモニウムイオン($(CH_3)_4N^+$)、 n -プロピルトリメチルアンモニウムイオン($(n-C_3H_7)(CH_3)_3N^+$)、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン($(C_6H_5)(CH_3)_3N^+$)、テトラ n -ブチルホスホニウムイオン($(n-C_4H_9)_4P^+$)、ベンジルトリフェニルホスホニウムイオン($(C_6H_5)(C_6H_5)_3P^+$)、1,4-ジメチル-1,4-ジアゾピシクロ(2,2,2)オクタン、ピロリジン、 n -プロピルアミン($n-C_3H_7NH_2$)、メチルキヌクリジン、から選ばれる少なくとも一種のカチオン性の結晶化調整剤であってても良い。

【0007】【作用】カネマイト(理想組成式: $NaHSi_2O_3 \cdot 3H_2O$)等からなる二酸化ケイ素(SiO_2)成分と、結晶化調整剤とを共存させると(混合工程)、前記結晶化調整剤の共存する無機材料混合液中では、前記結晶化調整剤の周りに無機材料が集合して複合体の微粒子が形成され、そのために、前記複合体微粒子を、固液分離工程によって固体成分として単離でき、結晶性マイクロ多孔体中間体を得ることができる。前記結晶性マイクロ多孔体中間体の構造は、 SiO_2 四面体が2次元的に結合することにより形成される層状構造で、層状構造の層間に水分子を保持し、さらに、層状構造の層表面にも水分子を引き付けて水膜を形成し、全体として、水和された層状構造と考えられる。

【0008】前記結晶性マイクロ多孔体中間体は、従来の水熱合成法で得られる微粒子と比較し、粘結力が高く、前記結晶性マイクロ多孔体中間体に、有機結合剤と蒸留水を加えることで、さらに、粘結性・可塑性に優れた結晶性マイクロ多孔体中間体原料杯土を得ることができる(原料杯土製造工程)。この優れた粘結性・可塑性は、前記有機結合剤が、水和層状構造の結晶性マイクロ多孔体中間体を取り囲み、前記結晶性マイクロ多孔体中間体の層状構

造同士が、滑り易い状態を形成することで得られるものと考えられている。

【0009】前記結晶性マイクロ多孔体中間体原料杯土が、粘結性・可塑性に優れているから、例えばハニカム形状のような複雑形状であっても、押出成形して、成形性良く結晶性マイクロ多孔体中間体成形体を得ることができる(成形工程)。

【0010】この結晶性マイクロ多孔体中間体成形体を乾燥・結晶化・焼成からなる加熱処理工程を行うことで、ゼオライト成形体を得ることができる。即ち、結晶性マイクロ多孔体中間体成形体を乾燥させることで、含有される水分を除去させるから、水分子が除去された空間だけ、緻密な構造となり(乾燥工程)、この緻密な状態のまま、結晶化させるから、結晶成長時に、結晶性マイクロ多孔体中間体の層状構造の周囲にコーティングされている有機結合剤の層を通過して、二酸化ケイ素同士の結合が促進される効果がある(結晶化工程)。そして、焼成させることで、有機結合剤を消失させることができ(焼成工程)、ゼオライト100%からなるゼオライト成形体を得ることができるのである。

【0011】だから、ゼオライト成形体を焼成させ、有機結合剤が焼失した後でも、本願発明に係るゼオライト100%からなるゼオライト成形体は、バインダーが無くても崩れることが無く、所定の強度を維持することが可能となる。

【0012】尚、前記有機結合剤は、前記結晶性マイクロ多孔体中間体100重量部に対して、5～15重量部添加されていれば、好適である。即ち、前記有機結合剤が、前記結晶性マイクロ多孔体中間体100重量部に対して、5重量部以下だと、有機結合剤が少なく、前記結晶性マイクロ多孔体中間体原料杯土の可塑性が不足し、ハニカム等の複雑形状の押出成形が困難となる。逆に、前記有機結合剤が、前記結晶性マイクロ多孔体中間体100重量部に対して、15重量部以上だと、有機結合剤が多過ぎて、結晶性マイクロ多孔体中間体成形体の保形性が落ち、かつ、結晶性マイクロ多孔体中間体の層状構造の周囲の廻りの有機結合剤が過剰に付着しているため、前記結晶化工程において、結晶化の際に有機結合剤の衣を突き破って、周囲の二酸化ケイ素とネットワークを形成し難しくなり、最終製品の圧壊強度が損なわれる。尚、焼成工程における前記有機結合剤の焼失の容易さを考慮すると、前記有機結合剤が、前記結晶性マイクロ多孔体中間体100重量部に対して、5～10重量部添加されていることが、さらに好適である。

【0013】前記有機結合剤が、多糖類であれば、前記結晶性マイクロ多孔体中間体を取り囲み、前記結晶性マイクロ多孔体中間体の層状構造同士で滑り易い状態を形成させ、前記結晶性マイクロ多孔体中間体原料杯土の粘結性・可塑性を向上させやすく、しかも、多糖類は燃焼し易いため、前記焼成工程において、簡単に消失させることが

できる。

【0014】また、前記多糖類として、メチルセルロース(MC)、ヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース(HEMC)を使用することができる。

【0015】また、前記結晶化調整剤としては、アンモニウムイオン(R_1N^+ ; R は水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基から選ばれる少なくとも一種)、ホスホニウムイオン(R_1P^+ ; R は水素、炭素数10以下のアルキル基あるいはアリール基から選ばれる少なくとも一種)、アミン類から選ばれる少なくとも一種のものであれば良く、特に、テトラ n -ブチルアンモニウムイオン($(n-C_4H_9)_4N^+$)、テトラ n -プロピルアンモニウムイオン($(n-C_3H_7)_4N^+$)、テトラエチルアンモニウムイオン($(C_2H_5)_4N^+$)、テトラメチルアンモニウムイオン($(CH_3)_4N^+$)、 n -プロピルトリメチルアンモニウムイオン($(n-C_3H_7)_3(CH_3)N^+$)、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン($(C_6H_5)_3(CH_3)N^+$)、テトラ n -ブチルホスホニウムイオン($(n-C_4H_9)_4P^+$)、ベンジルトリフェニルホスホニウムイオン($(C_6H_5)_3(C_6H_5)P^+$)、1,4-ジメチル-1,4-ジアゾビスクロ(2,2,2)オクタン、ピロリジン、 n -プロピルアミン($n-C_3H_7NH_2$)、メチルキヌクリジン、から選ばれる少なくとも一種を含むのであれば好ましく、種々のアンモニウム塩、ホスホニウム塩、アミン類を用いることが出来ると考えられる。尚、テトラプロピルアンモニウム塩を用いると、最終生成物はMFI構造のゼオライトが得られ、またテトラブチルアンモニウム塩を用いれば、MEL構造のゼオライトが得られるので、合成すべき構造によって前記有機アンモニウム塩を選択すれば、種々のゼオライトが得られる。

【0016】

【発明の効果】その結果、ハニカム形状のような複雑形状であっても、所定の強度を有し、崩れにくい100%ゼオライトから成るゼオライト成形体を得ることができた。また、無機バインダーを含まず、100%ゼオライトから成るゼオライト成形体であるため、従来技術に依って得られたものに比べて、単位重量当りの性能(触媒能・吸着能等)が向上する。とりわけ、触媒分野では、数%のバインダー減量が飛躍的な触媒活性の向上につながるため、その利益は計り知れないものと考えられる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に、図1に示すフローチャートで、本発明に係るゼオライト成形体の製造方法を示す。

【0018】A(中間体製造工程)

カネマイト(理想組成式: $NaHSi_3O_8 \cdot 3H_2O$)微粒子等の二酸化ケイ素(SiO_2)成分と、結晶化調整剤とを共存させる混合工程を行う。そして、混合工程

で得られた無機材料混合液中に析出した複合体微粒子を、固体成分として単離する固液分離工程を行うことで、結晶性マイクロ多孔体中間体を得る。

【0019】B(原料杯土製造工程)

前記結晶性マイクロ多孔体中間体に、多糖類等からなる有機結合剤を加え、乾式で混合させる乾式混合工程を行う。これにより均一な粉末混合物が得られる。そして、この粉末混合物に、蒸留水を添加して、三本ロールミル等で混練させる加水混練工程を行い、結晶性マイクロ多孔体中間体原料杯土を得る。これにより有機結合剤を、前記結晶性マイクロ多孔体中間体原料杯土中に分散せしめ、前記結晶性マイクロ多孔体中間体粉末の粒子に、均一かつ必要最小量の有機結合剤を混合させ、押出成形可能な程度の可塑性を有する結晶性マイクロ多孔体中間体原料杯土を調製できる。

【0020】尚、前記有機結合剤に、直接水を含有させると、前記有機結合剤粉末の表面だけが水に濡れて一部溶解した凝集粒を生じ、分散するのに時間がかかる傾向がある。更に、本発明にて使用する結晶性マイクロ多孔体中間体の様なファインセラミックス系粉末は、水に難溶性な、5~20ミクロン程度の微粉末形態であるため、これと蒸留水とを先に混合させてしまうと、粉体粒子は互いに集中して凝集体を形成する傾向があり、分散するのに時間がかかる傾向がある。だから、前記結晶性マイクロ多孔体中間体原料杯土を、効率よく得るためには、まず、前記結晶性マイクロ多孔体中間体と前記有機結合剤を混合させ(乾式混合法)、次に、蒸留水を含有させて混練させることで(加水混練工程)、粉体を均一に濡れさせ、混練時間の短縮化を図ることができる。

【0021】C(成形工程)

前記結晶性マイクロ多孔体中間体原料杯土を押出成形することで、結晶性マイクロ多孔体成形体を得ることができる。本発明によるゼオライト成形体は、もちろん任意形状であってよく、ハニカム以外にも例えば、粒状物、球状物、丸棒、角棒、チューブ、薄板等の形状が可能である。とりわけ、成形性の良さを活かして、ハニカム構造物のような複雑形状の成形物を無機結合剤を使用せずに得ることが可能である。

【0022】D(加熱処理工程)

前記成形工程で得られた結晶性マイクロ多孔体中間体成形体を、80~100℃の温風にて5分間程度乾燥させることにより、過剰の水分を除去し、結晶性マイクロ多孔体中間体成形体の圧縮強度を高めることができる(乾燥工程)。これにより、結晶性マイクロ多孔体中間体成形体を一旦乾燥収縮させて成形体密度を上昇させ、後述の結晶化工程に付すことにより、最終製品の機械的強度・圧壊強度を高める効果がある。

【0023】乾燥工程後の前記結晶性マイクロ多孔体中間体成形体を、150℃・40時間にて、固相反応条件下にて、結晶化させることができる(結晶化工程)。次

10

20

30

40

50

に、500℃で、1～2日間加熱させることで、有機結合剤を焼き飛ばして除去しながら、ゼオライト成形体を得ることができる（焼成工程）。

【0024】尚、結晶化調整剤は結晶化工程においてゼオライト細孔を形成する際の、「鑄型剤」としての役割を担っているものであり、そのため、上記結晶化工程で得られた成形体は、未だ結晶化調整剤がゼオライト細孔を塞いでいる状態であり、これを焼成して焼き飛ばさないことには、ゼオライト本来の多孔質による触媒性能を十分に活かせない。また、有機結合剤はあくまでも前記成形工程において、結晶性マイクロ多孔体中間体原料杯土を押出成形可能ならしめるための「結合剤」かつ「可塑性付与・増進剤」として作用するものである。だから、前記焼成工程で、有機結合剤を「焼き飛ばす」必要がある。

【0025】また、多くのゼオライトでは1000℃以上になると、その骨格構造が破壊されるため細孔構造が損なわれてしまい、本来の性能を発揮することが出来なくなる傾向がある。そこで、前記焼成工程では、焼成温度の制御プログラムを5℃/hr程度のゆっくりした昇温レートに設定し、焼成温度の最高温度を700℃、より好ましくは500℃で1～2日間保持して焼成を行う。これにより、有機結合剤も焼き飛ばせて十分良く除去でき、加えて有機結合剤が飛散する際のガス発生によるクラック等をも防止することができる。

【0026】

【実施例】以下に、本発明に係るゼオライト成形体の製造方法の実施例を示す。

【0027】〔結晶性マイクロ多孔体中間体の製造〕3Lの脱イオン水にジケイ酸ナトリウム粉末を150g分散させ、生成したカネマイトが沈殿してから上澄み液を除去し0.6Lとし、再び脱イオン水を加えて1.5Lとし、これに結晶化調整剤として臭化テトラプロピルアンモニウム（TPABr）40.0gを加えて攪拌した。この溶液のpHは約11.8だった。これを70℃に加熱し3時間攪拌した。その後室温まで放冷した後、2mol/Lの塩酸を加えてpH10.5に低下させた。こうしてできたスラリーを脱イオン水で洗浄しつつ減圧濾過し、自然乾燥させて結晶性マイクロ多孔体中間体としての白色粉末を得た。

【0028】〔実施例1〕50.1gの結晶性マイクロ多孔体の中間体粉末に、有機結合剤として7.9gのヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学工業（株）製メトロース（商標）65SH4000）を加え、5分間乾式混合した。次いで、この混合物に50gの蒸留水（水温20℃）を加え、10分間混練した。こうして得られた混合物を更に3本ロールミル（ノリタケ（株）製）にて3回混練作業を行い、結晶性マイクロ多孔体中間原料杯土を得た。次に、ハニカム成型用金型を100t万能試験機（東京衡器（株）製）に装着し、これを用い

て、上記原料杯土を一辺20mm、セル数37個/cm²の正六角形ハニカムに押し出し成形して、図2に示すように、ハニカム形状の結晶性マイクロ多孔体中間体成形体を得た。得られたハニカム形状の結晶性マイクロ多孔体中間体成形体を、温風下で乾燥させた後、ステンレス製密封容器に封入し、小型高温チャンバー（タバイエスベック社製）にて、150℃・40時間の加熱処理を行い、ハニカム成形体全体を結晶性マイクロ多孔体に結晶化させた。次いで、このハニカムを電気炉で500℃・20時間焼成して、ハニカム形状のゼオライト成形体を得た。このハニカム形状のゼオライト成形体を乳鉢で粉碎し、その粉末を粉末X線回折装置（リガク製RINT2500型）にて分析した結果、図3に示すように、MFI型構造を有するゼオライトのX線回折プロファイルであった。

【0029】〔実施例2〕45.2gの結晶性マイクロ多孔体の中間体粉末に、有機結合剤として3.1gのヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学工業（株）製メトロース（商標）65SH4000）を加え、5分間乾式混合した。次いで、この混合物に45gの蒸留水（水温85℃）を加え、10分間の混練を行った。こうして得られた混合物を更に3本ロールミル（ノリタケ（株）製）にて数回、混練作業を行い、結晶性マイクロ多孔体中間体原料杯土を得た。次に、ハニカム成型用金型を100t万能試験機（東京衡器（株）製）に装着し、これを用いて、上記原料杯土を一辺20mm、セル数37個/cm²の正六角形ハニカムに押し出し成形して、ハニカム形状の結晶性マイクロ多孔体中間体成形体を得た。得られたハニカム形状の結晶性マイクロ多孔体中間体成形体を、温風下で乾燥させた後、ステンレス製密封容器に封入し、小型高温チャンバー（タバイエスベック社製）にて、150℃・40時間の加熱処理を行い、ハニカム成形体全体を結晶性マイクロ多孔体の結晶化させた。次いで、このハニカムを電気炉で500℃・20時間焼成して、ハニカム形状のゼオライト成形体を得た。このハニカム形状のゼオライト成形体を乳鉢で粉碎し、その粉末を粉末X線回折装置（リガク製RINT2500型）にて分析した結果、MFI型構造を有するゼオライトのX線回折プロファイルであった。

【0030】〔実施例3〕50.2gの結晶性マイクロ多孔体中間体粉末に、有機結合剤として3.5gのヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学工業（株）製メトロース（商標）65SH4000）を加え、5分間乾式混合した。次いで、この混合物に39.3gの蒸留水（水温20℃）を加え、10分間混練を行った。こうして得られた混合物を更に3本ロールミル（ノリタケ（株）製）にて数回、混練作業を行い、結晶性マイクロ多孔体中間体原料杯土を得た。次に、ハニカム成型用金型を100t万能試験機（東京衡器（株）製）に装着し、これを用いて、上記原料杯土を一辺20mm、セル数3

7個/cm²の正六角形ハニカムに押し出し成形して、ハニカム形状の結晶性マイクロ多孔体中間体成形体を得た。得られたハニカム形状の結晶性マイクロ多孔体中間体成形体を、温風下で乾燥させた後、ステンレス製密封容器に封入し、小型高温チャンバー（タバイエスベック製）にて、150℃・40時間の加熱処理を行った。次いで、このハニカムを電気炉で500℃・20時間焼成して、ハニカム形状のゼオライト成形体を得た。このハニカム形状のゼオライト成形体を乳鉢で粉砕し、その粉末を粉末X線回折装置（リガク製RINT2500型）にて分析した結果、MF1型構造を有するゼオライトのX線回折プロファイルであった。

【0031】【別実施形態】前記混合工程における混合液に、アルミニウム塩を共存させると、アルミニウムを含んだ結晶性マイクロ多孔体中間体を形成することができる。これは、前記結晶化調整剤が作用する際、アルミニウムを含んだ状態で、前記結晶化調整剤の周りに無機材料が集合し、複合体の微粒子が形成されるものと考えられている。従って、このアルミニウムを含んだ結晶性マイクロ多孔体中間体に、有機結合剤を混合させ、押出成形し、加熱処理を行うことで、例えば、MOR構造を有するモルデナイトからなるゼオライトをも製造することができ、さらに、多種多様なゼオライトを得ることも可能である。

【0032】前記多糖類として、澱粉を使用することができる。かかる場合は、酸若しくはアルカリ等で水溶性容易な状態に処理をしておくことが望ましい。また、前*

* 記多糖類として澱粉を使用する場合は、前記加水混練工程においてゲル状化をより促進するために加温することが好適である。

【0033】前記混合工程において、カネマイト微粒子等の二酸化ケイ素（SiO₂）成分と、結晶化調整剤とを共存させたが、カネマイトの代わりに、マガディアイト（Na₂Si_{1.4}O_{2.9}・11H₂O）、ケニヤアイト（Na₂Si_{2.2}O_{4.3}・10H₂O）、マカタイト（Na₂Si_{1.0}O_{2.0}・5H₂O）等を用いることも可能である。

【0034】尚、前記成形工程を行う前に、無機結合剤若しくは無機繊維類を、10～30wt%添加させることも可能である。前記無機結合剤としては、セピオライト、カオリナイト、モンモリロナイト等の粘土鉱物（カオリン系粘土、モンモリロナイト系粘土、ホルマイト系粘土、イライト系粘土等）、または、シリカゾル（コロイダルシリカ）、アルミナゾル、シリカーアルミナゾル等の無機質ゾルを用いることが可能である。また、前記無機繊維類としては、カーボンファイバー（炭素繊維）等の非酸化物系繊維、シリカ繊維等の酸化物系繊維、スチール繊維等の金属繊維を用いることが可能である。

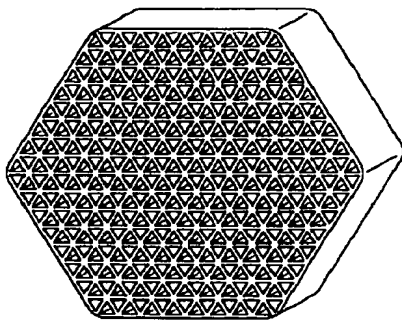
【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明に係るゼオライト成形体の製造工程を示すフローチャート図

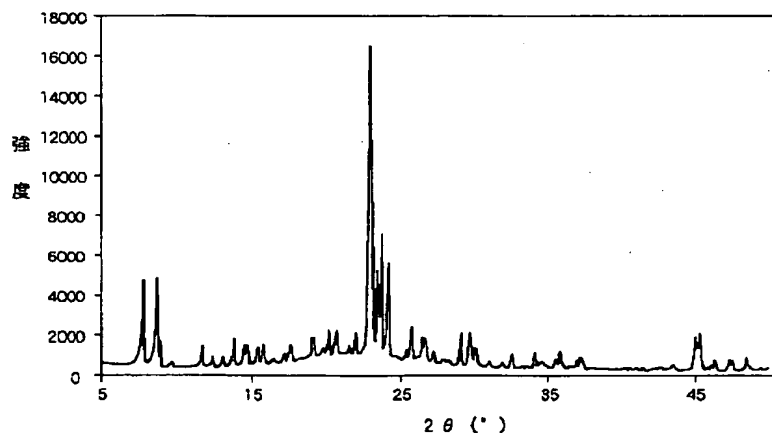
【図2】本願発明に係る結晶性マイクロ多孔体中間体成形体のハニカム構造を示す図

【図3】本願発明に係るゼオライト成形体のX線回折プロファイルを示す図

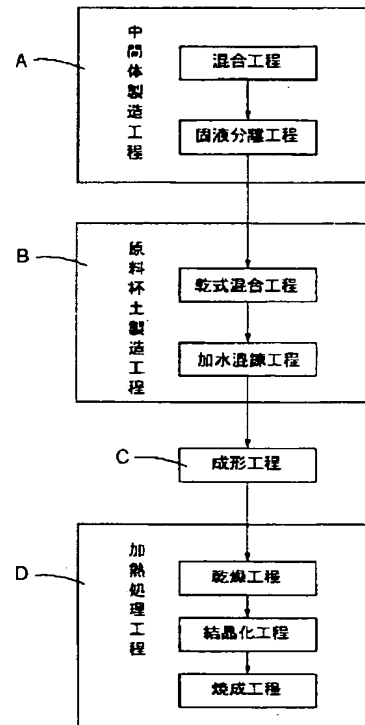
【図2】



【図3】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 横田 正夫
 茨城県竜ヶ崎市向陽台5丁目6番 株式会
 社クボタ基盤技術研究所内
 (72)発明者 清水 慎一
 茨城県竜ヶ崎市向陽台5丁目6番 株式会
 社クボタ基盤技術研究所内

(72)発明者 宮本 大樹
 奈良県奈良市西千代ヶ浜1-23-17
 Fターム(参考) 4G073 BA04 BA63 BB42 BB43 BB48
 BB63 BB77 BB78 BD26 CZ07
 CZ49 CZ50 FA11 FB11 FC18
 FD01 FD05 FD12 FD23 FD27
 FD28 FF06 UA01 UA02 UA06